УДК 541.128;66.097

КАТАЛИЗАТОРЫ СЖИГАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

С.И. Галанов*,**, А.Ю. Водянкин***, В.Н. Попов*, И.Н. Мутас*, Л.Н. Курина*

*Томский государственный университет
E-mail: galanov@xf.tsu.ru
**Институт химии нефти СО РАН. г. Томск
***Томский политехнический университет

В реакции глубокого окисления легких углеводородов C_1–C_4 исследованы оксидные нанесенные катализаторы на основе оксидов кобальта и олова. Определены активные и термостабильные системы, обнаружен эффект термоактивации катализаторов, рассмотрена специфика окисления бутана при эквимолярном содержании кислорода в реакционной смеси.

Развитие новых способов полного окисления углеводородов (реверс-процесс, позволяющий аккумулировать тепло окисления; высокотемпературное каталитическое сжигание углеводородного топлива) предъявляют высокие требования к катализаторам [1–3]. Катализатор должен: а) индуцировать зажигание топливовоздушной смеси при возможно низкой температуре; б) иметь активность, достаточную для проведения реакции полного окисления при максимально низкой начальной температуре и максимальных значениях скорости газовоздушного потока; в) сохранять активность при повышенных температурах в течение длительного времени использования; г) устойчиво работать в стехиометрических углеводородно-воздушных смесях (не содержащих избытка кислорода).

В качестве активных компонентов катализаторов используется платина, палладий и наиболее активные оксиды и оксидные соединения переходных металлов, причем смешанные оксиды, шпинельной или перовскитной структуры более предпочтительны, чем индивидуальные вещества. В качестве носителей катализаторов применяются пористые гранулы и волокнистые материалы на основе оксида алюминия, алюмосиликатов и кремнезема. Т.к. немаловажный вопрос для тепловых конвекторов – это газодинамическое сопротивление каталитического слоя, то большой практический интерес вызывают катализаторы, приготовленные на основе блочных керамических сотовых или металлических (высокопористых ячеистых материалов или сеток) носителях. Металлические носители наряду с малым газодинамическим сопротивлением обладают высокой теплопроводностью, что позволяет эффективно отводить избыток тепла из зоны реакции без перегрева катализатора. Еще одним из достоинств металлических носителей является простота обработки и формирования геометрических размеров каталитического блока [3]. Для получения эффективных катализаторов сжигания (глубокого окисления) природного газа необходимо решить ряд задач:

– изучить влияние состава оксидных систем на их каталитическую активность, определить состав оптимального катализатора;
– отработать метод нанесения оксидных покрытий на металлические ячеистые носители.

Экспериментальная часть

В работе изучены катализаторы на основе диоксида олова с эквимолярным соотношением MeO_x:SnO_2, где Me – Zn, Cu, Co, Mn, Ce. Также в ка-

честве объектов исследования выбраны кобальтсодержащие оксидные композиции со структурой шпинели ($CoCr_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, $Ni\ Co_2O_4$, $Cu\ Co_2O_4$, Co_3O_4 или $CoCo_2O_4$), обладающие высокой активностью среди оксидных систем. В качестве метода нанесения использовалась многослойная высокотемпературная пропитка металлического носителя сетки (материал – сталь 12Х18Н10Т) растворами солей металлов.

Каталитические свойства образцов исследованы на проточной и проточно-циркуляционной каталитических установках с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 150...850 °С. Анализ продуктов – хроматографический: «Цвет-100» с детектором ионизации пламени, «ЛХМ-80» детектор – катарометр. Объемная скорость подачи реакционной смеси (W) варьировалась в интервале 2000...20000 $ч^{-1}$, концентрация углеводорода (метана, этана, пропана и бутана) 1,0...2,0 об. %, содержание кислорода – стехиометрическое, коэффициент избытка кислорода α=1,1 (остальное азот). Термическая устойчивость образцов определена сравнением активности систем, выдержанных в токе реакционной смеси в течение 100 мин при 600...800 °С. Исследование фазового состава каталитических систем проводили рентгеноструктурным методом на дифрактометре «ДРОН-3М» с использованием $CuK\alpha$-источника излучения.

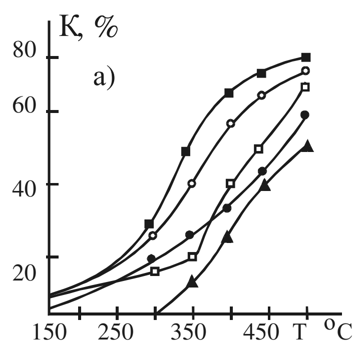
Экспериментальные результаты и обсуждение

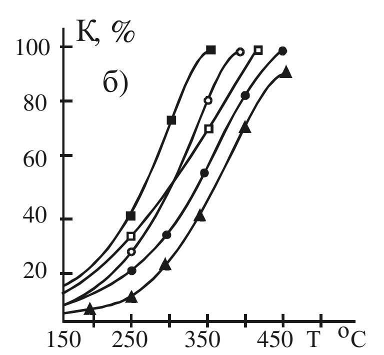
Вариация количества наносимого активного компонента от 3 до 20 мас. % на сетки показала, что нанесение 7...12 мас. % на носитель можно считать оптимальным. Каталитические сетки с нанесенным активным компонентом менее 7 мас. % не обеспечивают полноту сжигания и необходимую активность при высоких линейных скоростях газовоздушной смеси. При нанесении активного компонента свыше 12 % каталитические сетки при высокой активности становятся неустойчивыми к термоциклированию и наблюдается осыпание активного компонента.

Как видно из рис. 1, максимальная конверсия метана и этана наблюдается на цинккобальтовых и медькобальтовых шпинелях. Увеличение молекулярной массы окисляемых углеводородов значительно влияет на их конверсию и температуру стопроцентного превращения. Так, максимальная конверсия метана (70 %) наблюдается при температуре 500 °С. На активных $ZnCo_2O_4$ и $CuCo_2O_4$ шпинелях 100 % конверсия наблюдается в интервале температур 300...350 °С для этана и 250...300 °С – для пропана (рис. 1). Как показали проведенные исследования, активность простых шпинелей для сжигания этана или пропан-бутановых смесей удовлетворительна; в случае метана она низка, что не удовлетворяет требованиям по пунктам *а*, *б* (см. введение). Авторами [4, 5] было предположено, что каталитическая активность кобальтсодержащих шпинелей определяется соотношением II- и III-валентных ионов в структуре. При небольшом избытке Me_2O_3 возможно образование твёрдых растворов ("нестехиометрических шпинелей"), содержащих избыточный кислород, что может значительно повышать активность катализатора:

$$Mex(II)Me_{3-x}(III)O_{4+\delta},$$

где: δ – сверхстехиометрическое количество кислорода (0,1...0,3).





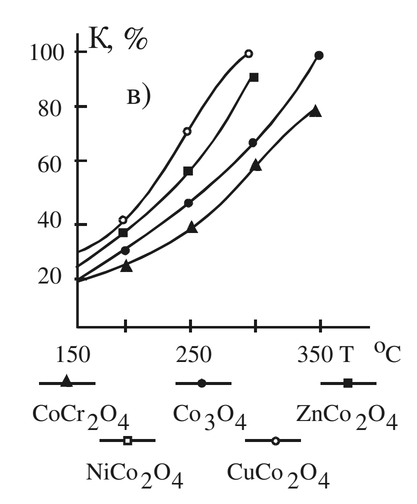


Рис. 1. *Каталитическая активность кобальтсодержащих шпинелей в реакциях окисления: а) метана; б) этана; в) пропана. К, % конверсия углеводорода, W = 2000 $ч^{-1}$*

Проведенные исследования по варьированию состава шпинелей при математическом планировании эксперимента [6] позволили определить оптимальный состав катализатора – это трехкомпонентная нестехиометрическая шпинель состава $Zn_6Cu_{20}Co_{74}$. В сопоставимых условиях конверсия метана составляет 100 % при температуре 450 °С. Эксплуатация каталитических блоков с активным компонентом шпинельной структуры при температурах свыше 500 °С приводит к

необратимой дезактивации катализаторов за счет спекания и разрушения структуры. Введение в структуру наносимой активной композиции, помимо шпинели, оксида железа позволяет повысить термическую стойкость катализаторов с сохранением активности. Оптимальное содержание железа составляет 16 ат. % по отношению к кобальту, и дезактивация этой системы происходит при температуре свыше 600 °С [7] (табл. 1). Использована сетка на основе стали 12Х18Н10Т с нанесенной на нее 10 мас. % активной оксидной композицией. Объемная скорость подачи реакционной смеси W=5000 ч$^{-1}$. Состав реакционной смеси: $C_{метана}$=1,0 об. %, $C_{кислорода}$= 2,2 об. % (остальное азот).

Нанесение на сетку многокомпонентных композиций на основе диоксида олова и «нестехиометрической» шпинели, с соотношением Sn:Co = 20, 40 ат. %, позволяет увеличить температуру дезактивации катализатора до 700 °С (табл. 1). Для этих систем наблюдается увеличение каталитической активности в высокотемпературной области 550 °С (табл. 1). Рентгенофазовый анализ образцов шпинелей, легированных оксидами железа и олова показал, что при приготовлении катализаторов параметр решетки шпинели остается постоянным и равным 8,11 Å: обнаруживаются только соединения шпинель-гематит или шпинель-касситерит. Таким образом, введенные в каталитическую систему атомы железа и олова не взаимодействуют со шпинелью, а образуют новую фазу, стабилизирующую структуру $Zn_6Cu_{20}Co_{74}$. Исследования показали, что катализаторы на основе кобальтитов шпинельной структуры обладают высокой активностью в полном окислении углеводородов, но для высокотемпературных процессов каталитического сжигания, которые происходят при температурах разогрева каталитического слоя свыше 700 °С, этого недостаточно.

Таблица 1. *Влияние оксидных добавок к нестехиометрической шпинели и предельных температурных режимов на конверсию метана, %*

Добавка	Количество, ат. %	Температура обработки, °С	Температура реактора, °С					
			300	350	400	450	500	550
Fe_2O_3	16	550	13,2	27,3	53,7	74,2	81,2	84,6
Fe_2O_3	16	600	5,8	6,4	18,3	37,3	60,2	74,0
Fe_2O_3	16	700	1,8	2,2	3,6	6,0	11,2	22,0
SnO_2	20	600	2,8	7,0	12,7	39,3	66,2	88,5
SnO_2	20	700	1,6	2,7	5,3	17,7	36,6	62,9
SnO_2	20	800	0,8	1,5	2,2	6,5	12,2	20,0
SnO_2	40	600	3,5	5,5	15,6	40,2	70,9	90,7
SnO_2	40	700	1,7	2,9	6,0	20,6	44,0	71,8
SnO_2	40	800	1,6	2,3	2,6	13,7	17,8	29,8

Из работ [8, 9] известно, что оловосодержащие системы, промотированные металлами основной природы, являются термически устойчивыми катализаторами реакции окислительной димеризации метана при ~800...850 °С. Мы предположили, что введением в структуру SnO_2 ионов металлов с переменной валентностью можно получить активные каталитические системы глубокого окисления углеводородов, которые сохраняют высокую активность при повышенных температурах. Помимо высокой активности, основным критерием было сохранение каталитических свойств систем при высокой температуре (600...800 °С) и работе в смесях с низким содержанием кислорода.

Предварительная обработка оловосодержащих катализаторов углеводород-кислородной смесью ($C_{бутана}$=1,0 об. %, $C_{кислорода}$=6,6 об. %) при 600...800 °С приводит к изменениям в активности: снижению скорости окисления бутана (табл. 2) для Co-, Zn- и Cu-содержащих систем. Термообработка Ce-, Mn-содержащих катализаторов в реакционной среде незначительно меняет их удельную поверхность, при этом наблюдается рост активности в окислении углеводородов (табл. 2) – эффект термоактивации каталитического контакта. Аналогичный эффект наблюдался в процессах полного окисления [10, 11] на оксидах марганца, нанесенных на оксид алюминия или циркония, за счет термодиспергирования образующихся оксидов.

Таблица 2. *Влияние температурной обработки на удельную поверхность $S_{уд}$, м^2/г, и скорость окисления бутана V_{CO_2} 10^{-8} моль CO_2/г·с. Температура реакции 250 °С для Zn-SnO$_x$, Co-SnO$_x$, Mn-SnO$_x$ и 300 °С – для Cu-SnO$_x$ Ce-SnO$_x$. W=20 000 ч$^{-1}$*

Катализаторы	Свежеприготовленный		После прокаливания при температуре, °С			
			600		800	
	$S_{уд}$	V_{CO_2}	$S_{уд}$	V_{CO_2}	$S_{уд}$	V_{CO_2}
Zn-SnO$_x$	23,0	4,6	30,0	3,3	30,0	0,05
Cu-SnO$_x$	18,6	116,8	15,8	42,2	7,7	6,5
Co-SnO$_x$	25,1	587,3	16,9	65,5	8,3	60,1
Mn-SnO$_x$	6,8	41,3	8,0	76,8	8,0	85,1
Ce-SnO$_x$	24,0	21,2	24,0	355,0	16,0	283,5

В реакции окислительной димеризации метана [9] также наблюдалось повышение активности Sr-SnO$_x$-содержащих систем за счет разложения ортостанната стронция с образованием метастанната и оксида стронция. Образующиеся при формировании катализаторов на основе олово-марганцевой системы ортостанат марганца разлагается при повышенных температурах в реакционной среде с образованием мелкодисперсных оксидов марганца, распределенных на поверхности, что может привести к повышению каталитической активности систем [8]:

$$Mn_2SnO_4 \xrightarrow{T} MnSnO_3 + MnO \xrightarrow{O_2}$$

$$\rightarrow Mn_2Sn_2O_7 + Mn_2O_3 + Mn_3O_4$$

Аналогичные процессы могут происходить в Co- и Cu-содержащих системах, но выделяющиеся оксиды меди и кобальта спекаются при температурах свыше 500 °С, что ведет к уменьшению удельной поверхности катализаторов и снижению каталитической активности [4].

Наряду с максимальной конверсией углеводородов, достигаемой при низкой температуре, одним из факторов эффективности катализаторов сжигания является выделение при реакции минимального количества продуктов неполного окисления.

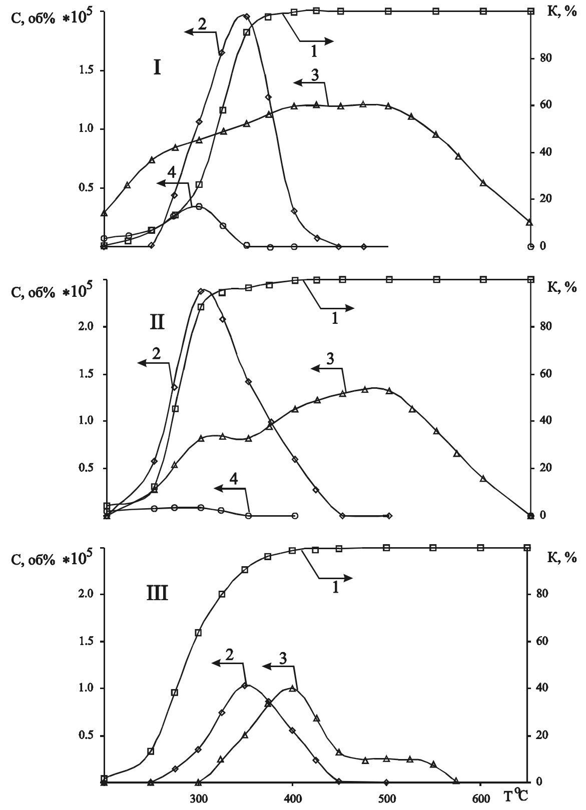


Рис. 2. *Влияние температуры на конверсию бутана (1,□) и концентрацию продуктов неполного окисления С (об. %), (2,◊ – этилен; 3,△ – метан; 4,О – этан). Катализатор – Mn-SnO$_x$: I) прокаленный на воздухе при 600 °С; II) после обработки в смеси бутан-кислород t=100 мин при T= 600 °С; III) то же при T= 800 °С. Объемная скорость подачи смеси 20000 ч$^{-1}$, $C_{C_4H_{10}}$=1,0 об. %*

Глубокое окисление углеводородов, как правило, осуществляется через деструкцию окисленной молекулы с образованием соединений с меньшей молекулярной массой и последующим их доокислением до CO_2 и H_2O [4].

Как видно из рис. 2, температурная обработка Mn-содержащей системы влияет на каталитические свойства и полноту окисления бутана. На образце, не обработанном реакционной смесью, при увеличении температуры реакции и росте степени превращения бутана, происходит накопление в продуктах реакции C_2-углеводородов (этана и этилена) и метана. Лишь при достижении 100 %-ой конверсии бутана концентрация C_2-углеводородов снижается до нуля. Дальнейшее доокисление образующегося метана происходит только при температуре выше 650 °С. Обработка катализатора реакционной смесью при 600 °С увеличивает селективность глубокого окисления бутана – содержание этана в смеси становится минимальным, метан «дожигается» при более низкой температуре, однако содержание этилена в продуктах реакции в интервале температур 300...400 °С достаточно велико. Увеличение температуры обработки до 800 °С (рис. 2) увеличивает окислительные свойства системы: содержание продуктов деструкции снижается, полное окисление наблюдается при 550 °С. Таким образом, высокотемпературная обработка Mn-содержащих систем наряду с повышением активности (табл. 2) увеличивает селективность полного окисления углеводородов.

Для большинства каталитических процессов сжигания углеводородного топлива максимальный температурный режим – 700...800 °С [2, 3], в связи с чем Mn- и Ce-содержащие системы перспективны для многофункциональных каталитических устройств, увеличивающих свою активность при эксплуатации. Кобальтсодержащие шпинели, легированные оксидом олова или железа, также активны в глубоком окислении углеводородов, но ввиду невысокой термической стойкости могут быть использованы в устройствах дожигания (очистки воздуха от углеводородов).

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ № 05-03-90000.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чумакова Н.А., Кленов О.П., Степанов Д.А. и др. Утилизация тепла реакции в процессе окисления метана из вентиляционных газов угольных шахт // Катализ в промышленности. – 2004. – Спецвыпуск. – С. 45–50.
2. Prasad R., Kennedy L., Ruckenstein E. Catalytic combustion // Catal. Rev. – Sci. Eng. – 1984. – V. 26. – № 1. – P. 1–58.
3. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Катализаторы и процессы каталитического горения // Химическая промышленность. – 1996. – № 3. – С. 197–203.
4. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое окисление органических веществ. – М.: Химия, 1985. – 186 с.
5. Иванова А.С., Дзисько В.А., Мороз Э.М. Физико-химические и каталитические свойства кобальтсодержащих систем // Кинетика и катализ. – 1986. – Т. 27. – Вып. 2. – С. 428–433.
6. Водянкин А.Ю., Попов В.Н., Курина Л.Н. Влияние оксидов двухвалентных металлов на каталитическую активность Co_3O_4 при окислении СО // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 73. – № 3. – С. 572–574.
7. Галанов С.И., Водянкин А.Ю., Попов В.Н., Курина Л.Н. Оксидные катализаторы шпинельной структуры полного окисления углеводородов и СО // Закономерности глубокого окисления органических веществ на твердых катализаторах: Сб. трудов семинара памяти В.В. Поповского. – Новосибирск: Изд-во Института катализа, 2000. – С. 190–193.
8. Галанов С.И., Курина Л.Н. Стабилизация хлорид-ионом фазового состава оловосодержащих катализаторов окислительной димеризации метана // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 6. – С. 948–951.
9. Yang W.-M., Yan Q.-J., Fu X.-C. Oxidative coupling of methane over Sr-Ti, Sr-Sn perovskites and corresponding layered perovskites // React. Kinet. Catal. Lett. – 1995. – V. 54. – № 1. – P. 21–27.
10. Цикоза Л.Т., Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., и др. Синтез и исследования модифицированных Mn-Al-O катализаторов для высокотемпературного окисления // Закономерности глубокого окисления органических веществ на твердых катализаторах: Сб. трудов семинара памяти В.В. Поповского. – Новосибирск: Изд-во Института катализа, 2000. – С. 276–281.
11. Цырульников П.Г., Шитова Н.Б., Кудря Е.Н., Савельева Г.Г. Новый подход к подбору и приготовлению катализаторов // Закономерности глубокого окисления органических веществ на твердых катализаторах: Сб. трудов семинара памяти В.В. Поповского. – Новосибирск: Изд-во Института катализа, 2000. – С. 282–288.